

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1976

УДК 541.64:547.1'128

ТЕТРАОРГАНОАММОНИЙПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОЛЯТЫ

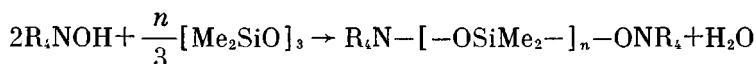
*К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Э. И. Хубулава,
В. М. Копылов, Л. М. Хананашвили, А. Г. Колчина,
Н. Г. Сычева*

Осуществлен синтез ряда α,ω -бис-(тетраоргanoаммоний)диметилсилоxанолятов типа $R_4N-[OSiMe_2]_nONR_4$, где $R_4=Me_4$; Et_4 ; $n-Bu_4$; $PhCH_2$; Me_3 ; Ph , Et , Me_2 ; Ph , Me_2 , $n-Bu$. Изучена термическая стабильность, определен порядок реакции, рассчитаны константы скорости и энергии активации распада силоxанолятов. Анализ продуктов разложения α,ω -бис-(тетраоргanoаммоний)диметилсилоxанолятов показал, что если в органическом радикале, стоящем у атома азота, имеется атом H в β -положении, то распад идет с элиминированием олефинового углеводорода, воды и образования силоxановой связи. При распаде силоxанолятов, не содержащих атомов H в β -положении к N , образуется концевая алкоxигруппа и выделяется амин.

В последнее время широко изучают полимеризацию органоциклюсилоxанов в присутствии катализаторов, легко разлагающихся при термической обработке полимера. К катализаторам такого типа относятся четвертичные аммониевые основания и тетраоргanoаммонийполидиметилсилоxаноляты [1–5]. Наибольший интерес представляют тетраоргanoаммонийполидиметилсилоxаноляты, так как при использовании оснований возникает необходимость удаления воды, вводимой вместе с основанием и образующейся в результате реакции основания с органоциклюсилоxаном. Однако в литературе отсутствуют данные о зависимости термической стабильности тетраоргanoаммонийполидиметилсилоxанолятов от природы заместителей у атома азота.

В настоящей работе был осуществлен синтез ряда олигомерных α , ω -бис-(тетраоргanoаммоний)диметилсилоxанолятов с различными заместителями у атома азота и изучены реакции их термического распада.

Синтез α , ω -бис-(тетраоргanoаммоний)диметилсилоxанолятов проводили реакцией гексаметилциклотрисилоxана (D_3) с водными растворами четвертичных аммониевых оснований



Четвертичные аммониевые основания были синтезированы из тетраоргanoаммонийгалогенидов пропусканием их водных растворов через колонку с ионообменной смолой АВ-17 или Dowex-1 с рабочим диапазоном pH 12–14. Так как реакция тетраоргanoаммонийгалогенида с ионообменной смолой равновесная, то в растворе основания всегда имеется тетраоргanoаммонийгалогенид, не вступивший в реакцию.

При синтезе силоxанолятов основную часть воды, вводимую в реакционную смесь с основанием и выделяющуюся при реакции, удаляли отгонкой в вакууме. Остатки воды удаляли из реакционной смеси азеотропной отгонкой с толуолом в вакууме, которую повторяли несколько раз. Такой ме-

тод позволял наиболее полно удалять воду из силоксанолята. После первой азеотропной отгонки из реакционной смеси обычно выпадал кристаллический осадок галогенида тетраоргanoаммония. После отделения осадки фильтрованием толуольного раствора в инертной атмосфере фильтрат не содержал галогенид-иона, что указывало на отсутствие галогенида тетраоргanoаммония.

В отличие от других четвертичных аммониевых оснований при взаимодействии гидроокиси тетраметиламмония с гексаметилциклотрисилоксаном наблюдалось образование высокомолекулярного продукта, практически не содержащего концевых аммониевых групп, и выпадение кристаллического осадка, имеющего высокую концентрацию силанолятных тетраметиламмониевых групп. Анализ кристаллического осадка показал, что соотношение кремния, силанолятных тетраметиламмониевых групп, определенных титрованием, и воды, уловленной при вакуумировании кристаллического продукта при 10^{-3} tor и 90° , составило 1:2:8. Это позволило предположить,

Таблица 1

Некоторые характеристики α,ω -бис-(тетраоргanoаммоний)диметилсилоксанолятов

Концевая группа	Концентрация исходного водного раствора основания, %	Содержание * N, %	Число силановых * звеньев	Концентрация концевых групп в силоксане в перерасчете на основание, %
Me ₄ N	35,6	0,94	38	6,09
Et ₄ N	40,5	1,08	31	11,30
(n-Bu) ₄ N	38,0	0,14	263	2,66
PhCH ₂ (Me) ₃ N	47,5	0,93	38	11,05
Ph(Me) ₂ (Et)N	53,6	0,13	288	1,62
Ph(Me) ₂ (Bu)N	52,6	0,56	62	7,65

* В силоксане.

что данное соединение является кристаллогидратом состава $(\text{Me}_4\text{NO})_2 \cdot \text{SiMe}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Однако абсолютные значения содержания кремния, силанолятных тетраметиламмониевых групп и воды являются заниженными (найдено, %: Me₄NOH 38,22; H₂O 30,00; Si 6,19; C₄H₁₆N₂O₁₀Si, вычислено, %: Me₄NOH 47,65; H₂O 37,71; Si 7,33), что обусловлено наличием в кристаллическом продукте ~19% иодида тетраметиламмония. После удаления воды в вакууме концентрация силанолятных групп возросла и составила 56,81% в пересчете на гидроокись тетраметиламмония, а с учетом не титрующегося иодида тетраметиламмония, который занижает это значение, она составила 77,42% (для $(\text{Me}_4\text{NO})_2\text{SiMe}_2$ содержание силанолятных тетраметиламмониевых групп в перерасчете на гидроокись составляет 76,31%).

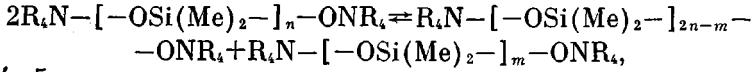
α, ω -Бис-(тетраметиламмоний)диметилсилоксанолят получали реакцией обезвоженного кристаллического продукта с октаметилциклотрасилоксаном (D₄) при 100° :



После отделения иодида тетраметиламмония фильтрованием толуольного раствора и удаления толуола из фильтрата была получена вязкая жидкость, которая при стоянии превращается в полукристаллическую массу, хорошо растворяющуюся в толуоле.

Нужно отметить, что образование кристаллической фазы при стоянии наблюдалось во всех силоксанолятах. Для силоксанолята с концевой диметилфенилэтиламмониевой группой (табл. 1, соединение 6) кристаллическая фаза была отфильтрована. Титрование ее показало, что продукт представляет собой силоксанолят с числом силоксановых звеньев 4–5. Мы предполагаем, что образование короткого силоксанолята происходит вследствие ре-

акции диспропорционирования по следующей схеме:



где $m=4-5$.

Образование короткоцепных силоксанолятов при стоянии можно объяснить тем, что при получении силоксанолятов процесс носит неравновесный характер. При нагревании полученных силоксанолятов кристаллы коротко-

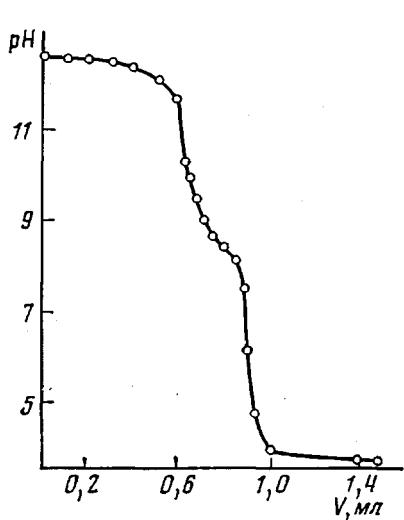


Рис. 1

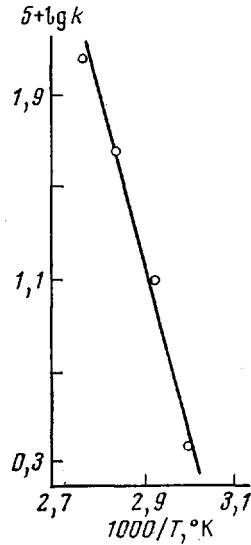


Рис. 3

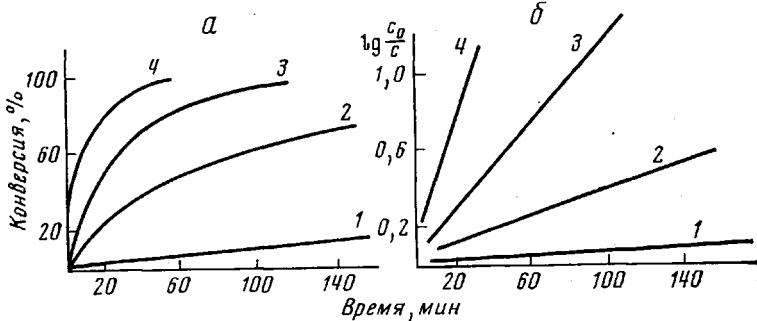


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость pH от количества добавляемой кислоты при титровании α,ω -бис-(тетраэтиламмоний)диметилсилоксанолята

Рис. 2. Зависимость конверсии (а) и $\lg(c_0/c)$ (б) от времени при разложении α,ω -бис-(тетраэтиламмоний)диметилсилоксанолята при 60 (1), 70 (2), 80 (3) и 90° (4)

Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от температуры при разложении α,ω -бис-(тетраэтиламмоний)диметилсилоксанолята

цепных силоксанолятов легко растворяются в основной массе силоксанолята, которое становится однородной.

В результате того, что часть активных концевых групп распадается во время удаления воды, концентрация четвертичных аммониевых силоксанолятных групп обычно ниже расчетной. В табл. 1 приведены значения концентраций концевых групп и среднее число силоксановых звеньев, приходящихся на две тетраоргanoаммонийсиланолятные группы.

Термическую стабильность полученных α , ω -бис-(тетраоргanoаммоний)диметилсилоксанолятов изучали при нескольких температурах; контроль за ходом реакции осуществляли по изменению концентрации концевых аммониевых групп. Для определения концентрации силанолятных групп использовали метод потенциометрического титрования, дающий возможность оттитровывать одновременно основание и амин, получающийся при термическом распаде. В качестве растворителя был выбран диоксан, который хорошо растворяет полидиметилсилоксаноляты различного состава и смешивается с водой.

На рис. 1 приведена кривая потенциометрического титрования одной из проб раствора α , ω -бис-(тетраэтиламмоний)диметилсилоксанолята в диоксане; кривая имеет два скачка, свидетельствующие о присутствии в растворе двух оснований. Первый скачок соответствует гидроокиси тетраэтиламмония, а второй — триэтиламину, что подтверждено титрованием чистого триэтиламина.

Анализ распада α , ω -бис-(тетраэтиламмоний)диметилсилоксанолята показал, что эта реакция подчиняется уравнению первого порядка (рис. 2).

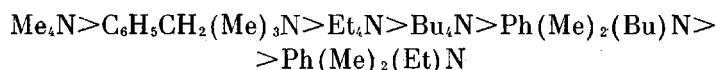
На основании полученных данных была построена зависимость логарифма константы скорости реакции распада от обратной температуры (рис. 3), энергия активации реакции равна 16,6 ккал/моль.

Таблица 2

Константы скоростей распада α , ω -бис-(тетраоргanoаммоний)диметилсилоксанолятов и энергии активации

Концевая четвертичная аммониевая группа	Температура, °C										E_a , ккал./моль
	60	70	75	80	90	100	115	122	125	130	
$k \cdot 10^6$, сек ⁻¹											
Me ₄ N	—	—	—	1,07	—	—	31,1	—	59,2	—	12,75
Et ₄ N	2,38	13,10	—	41,1	117,0	—	—	—	—	—	16,64
(<i>n</i> -Bu) ₄	—	28,2	—	50,3	98,5	—	—	—	—	—	8,68
BzMe ₃ N	—	—	—	1,11	—	9,3	32,7	83,5	—	159,0	14,29
PhMe ₂ EtN	21,5	83,7	160,0	246,0	—	—	—	—	—	—	15,42
PhMe ₂ (<i>n</i> -Bu)N	21,3	82,1	—	187,0	—	—	—	—	—	—	11,06

Аналогично изучали разложение остальных α , ω -бис-(тетраоргanoаммоний)диметилсилоксанолятов: во всех случаях реакция имеет первый порядок. Значения констант скоростей и энергии активации E_a реакций распада приведены в табл. 2. По стабильности α , ω -бис-(тетраоргanoаммоний)диметилсилоксаноляты можно расположить в следующий ряд:



Самыми стабильными являются силоксаноляты с тетраметиламмониевой и триметилбензиламмониевой группами, т. е. алифатической и жирноарomaticкой группами, не содержащими атомов H в β -положении, а самыми нестабильными — силоксаноляты с фенильными группами у атомов азота.

Для выяснения влияния числа силоксановых звеньев в цепи силоксанолята на скорость разложения было проведено разложение при 70° двух образцов α , ω -бис-(фенилдиметилбутиламмоний)диметилсилоксанолята с числом силоксановых звеньев молекул 62 и 183. Силоксанолят с большим числом силоксановых звеньев был получен реакцией более короткоце-

почечного силоксанолята ($n=62$) с D_3 . Константы скоростей распада силоксанолятов равнялись $8,21 \cdot 10^{-4}$ и $8,28 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ соответственно. Это позволяет сделать вывод, что изменение числа силоксановых звеньев практически не влияет на скорость термического распада силоксанолятов.

Для выяснения направления реакции распада силоксанолятов был проведен анализ продуктов разложения (табл. 3).

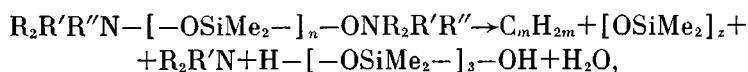
Было установлено, что в результате разложения силоксанолятов с четвертичной аммониевой группой, где имеется протон в β -положении (разложение тетраэтиламмониевого, тетрабутиламмониевого, диметилфенил этиламмониевого и диметилфенилбутиламмониевого полидиметилсилоксанолятов), выделялись газообразные непредельные углеводороды, которые

Таблица 3

Состав и выход продуктов разложения силоксанолятов

Концевая четвертичная аммониевая группа	Газообразные продукты разложения	Выход газообразного продукта, % от вычисленного	Содержание в жидких продуктах реакции, %	
			D_4	D_5
Me_4N	$(CH_3)_3N$	85,06	51,4	23,0
Et_4N	C_2H_4	92,10	Следы	—
$(n\text{-}Bu)_4N$	C_4H_8	78,91	8,7	Следы
$C_6H_5CH_2(Me)_3N$	$(CH_3)_3N$	94,50	13,3	5,2
$Ph(Me)_2(Et)N$	C_2H_4	70,98	Следы	Следы
$Ph(Me)_2(n\text{-}Bu)N$	C_4H_8	68,18	Следы	Следы

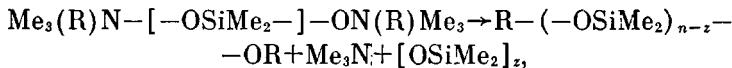
были идентифицированы методом ГЖХ и количественно определены на приборе Чугаева – Церевитинова. При разложении этих силоксанолятов наблюдалось также выделение воды, которая конденсировалась на стеклах реакционной колбы. Образование воды обусловлено конденсацией гидроксильных групп, образующихся при распаде концевых аммониевых групп. В случае тетрабутиламмониевого и тетраэтиламмониевого полидиметилсилоксанолятов в продуктах разложения методом потенциометрического титрования были обнаружены трибутиламин и триэтиламин соответственно. При анализе методом ГЖХ продуктов разложения тетрабутиламмониевого силоксанолята обнаружены D_4 (8,7%) и следы D_5 , что указывает на деполимеризацию силоксановой цепи. При разложении силоксанолятов с одной фенильной и двумя метильными группами у атома азота был идентифицирован диметиланилин. На основании полученных результатов разложения силоксанолятов, содержащих атом Н в β -положении заместителя у атома азота, можно предположить следующую схему реакции распада этих соединений:



где $R=R'=R''=Et$, $R=Me$, $R'=Ph$, $R''=Et$, $m=2$; $R=R'=R''=n\text{-}Bu$, $R=Me$, $R'=Ph$, $R''=n\text{-}Bu$, $m=4$; $z=4,5$.

При разложении силоксанолятов, у которых в четвертичной аммониевой группе нет заместителей с Н в β -положении (тетраметиламмониевый и триметилбензиламмониевый силоксаноляты), образования углеводородов не наблюдалось, а выделялся триметиламин, который поглощали насыщенным раствором борной кислоты и оттитровывали. Методом ГЖХ в продуктах разложения тетраметиламмониевого силоксанолята были обнаружены D_4 и D_5 . В продуктах разложения триметилбензиламмониевого силоксанолята были также обнаружены D_4 и D_5 . Следует отметить, что выделения воды при разложении этих силоксанолятов не наблюдается. На основании полученных результатов можно предложить следующую

схему распада этих силоксанолятов:



где $\text{R}=\text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}$; $z=4,5$.

Четвертичные аммониевые гидроокиси получали пропусканием насыщенного раствора галогенида тетраорганоаммония через колонку, наполненную ионообменной смолой марки АВ-17 в ОН-форме с полной обменной емкостью 3,8 мг-экв/г или Dowex-1 полной обменной емкостью 3,2 мг-экв/г. Количество смолы брали с таким расчетом, чтобы содержание активных ОН-групп в ней превосходило в 5–6 раз необходимое для реакции. Раствор отбирали из колонки в колбу, снабженную хлоркальциевой трубкой, набитой щелочью, со скоростью 2 мл/мин. Раствор отбирали до pH 9,0. В результате реакции получали четвертичные аммониевые основания с концентрацией 3–4%; раствор основания концентрировали удалением воды в вакууме без нагревания до концентрации 40–50%. Реакция с азотнокислым серебром показала наличие в растворе ионов галоида. Галогенид-ион не удается удалить из раствора даже при пропускании его через большой избыток смолы.

Получение α, ω -бис-(тетраэтиламмоний) диметилсилоксанолята. В двухгорлую колбу, снабженную вакуумным краном, в токе аргона загружали 14,2 г 40,5%-ного раствора гидроокиси тетраэтиламмония и 17,11 г гексаметилциклотрисилоксана D_3 . Смесь вакуумировали при 1 тор до получения вязкой массы, к ней добавляли 20 мл абсолютного толуола и снова вакуумировали. После отгонки толуола из реакционной массы выпадал кристаллический осадок, являющийся иодидом тетраэтиламмония. Реакционную массу растворяли в 50 мл абсолютного толуола и фильтрованием через стеклянный фильтр в инертной атмосфере отделяли кристаллический осадок. Фильтрат вакуумировали, и в оставшийся после удаления толуола продукт добавляли 20 мл абсолютного толуола, который также удаляли в вакууме. Операцию добавления толуола и удаления его в вакууме повторяли 2 раза. После удаления последней порции толуола продукт реакции вакуумировали 2 часа при 10^{-3} тор для полного удаления толуола; полученный продукт – вязкая прозрачная жидкость, которая при стоянии превращается в смесь жидкости и кристаллов. Концентрация концевых аммониевых групп в пересчете на гидроокись тетраэтиламмония – 11,3%.

По аналогичной методике были получены α, ω -бис-(trimethylbenzylammonium)-, α, ω -бис-(диметилфенилэтиламмоний)-, α, ω -бис-(диметилфенилбутиламмоний)- и α, ω -бис-(тетрабутиламмоний)диметилсилоксаноляты. Характеристики полученных силоксанолятов приведены в табл. 2.

Получение α, ω -бис-(тетраметиламмоний) диметилсилоксанолята. Реакцию проводили по методике, аналогичной приведенной выше. В реакцию было взято 18,85 г 36,5%-ного Me_4NOH и 33,6 г D_3 . После удаления основного количества воды образуется смесь высокомолекулярного и кристаллического продуктов. В реакционную смесь добавляли 20 мл абсолютного толуола, который удаляли в вакууме (1 тор). После этого реакционную смесь растворяли в 100 мл абсолютного толуола и фильтрованием в инертной атмосфере от нее отделяли кристаллический продукт. Из фильтрата вакуумированием при 1 тор удаляли толуол, а кристаллический продукт промывали эфиrom и вакуумировали. Высокомолекулярный продукт практически не содержал концевых четвертичных аммониевых групп. Титрование кристаллического продукта, которого было выделено 11,9 г (продукт I), показало, что в нем содержится 38,22% четвертичных аммониевых групп в пересчете на гидроокись тетраметиламмония; содержание Si 6,19%. При вакуумировании 11,7 г кристаллического продукта при 10^{-3} тор и 90° в течение 30 мин. в ловушке было собрано 3,50 г воды. После вакуумирования получено 8,18 г продукта (продукт II) с содержанием четвертичных аммониевых групп в пересчете на гидроокись тетраметиламмония 47,65%. α, ω -Бис-(тетраметиламмоний)диметилсилоксанолят получали реакцией продукта II с октаметилциклотетрасилоксаном D_4 . В реакционную колбу загружали 2,12 г продукта II, 12,0 г D_4 и нагревали реакционную смесь при 100° в течение 14 мин. После этого реакционную массу растворяли в 50 мл абсолютного толуола, фильтровали через стеклянный фильтр и из фильтрата в вакууме удаляли толуол. Удалив толуол, получали прозрачную, вязкую жидкость, которая при стоянии превращалась в смесь жидкости и кристаллов. Осадок, оставшийся на фильтре, промывали эфиrom и анализировали; было установлено, что осадок не содержит четвертичных аммониевых групп, но содержит 60,41% иода и является иодидом тетраметиламмония.

Реакцию разложения α, ω -бис-(тетраорганоаммоний) диметилсилоксанолятов проводили в трехгорлой колбе, снабженной шириной мешалкой и трубкой для продувки аргона. Навеску силоксанолята загружали в колбу и нагревали в масляном терmostате при определенной температуре, которую поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Через определенные промежутки времени отбирали две параллельные пробы порядка 0,1 г, растворяли их в 20 мл 40%-ного раствора диоксана в воде и титровали потенциометрическим методом на приборе ЛПУ-01 0,05 н. раствором соляной кислоты в 80%-ном растворе диоксана в воде.

Для качественного анализа газообразных продуктов реакции навеску силоксанолятов разлагали при 130° в течение 45 мин. в одногорлой колбе, закрытой пробкой с резиновой мембраной. Идентификацию углеводородов проводили методом газовой хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД на колонке длиной 3 м, $d=0,4$ см с Al_2O_3 при 96° и скорости гелия 30 мл/мин. Для определения количества выделившихся углеводородов реакционную колбу соединяли с прибором Чугаева - Церивитицова, проводили разложение при 130° в течение 45 мин. и термостатировали при комнатной температуре, после чего замеряли объем выделившегося углеводорода. В тех случаях, когда при разложении выделялся триметиламин, его поглощали насыщенным раствором борной кислоты, а через реакционную колбу продували аргон для более полного удаления Me_3N . Выход триметиламина определяли титрованием. Анализ жидких продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (колонка длиной 2 м, $d=0,4$ см, хромосорб-W с 10% SE-30, скорость гелия 10 мл/мин). При количественном определении D_4 и D_5 в качестве свидетеля был использован ксилол. Предварительно проводили калибровку на D_4 и D_5 .

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. S. W. Kantor, W. T. Grubb, R. S. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5190, 1954.
2. K. Kawazumi, H. Maguiama, K. Hashi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 66, 628, 1963.
3. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, И. И. Коретко, Б. Д. Лаврухин, И. И. Петрова, Высокомолек. соед., A13, 2754, 1974.
4. К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, Л. М. Хананашвили, Н. А. Ляпина, Высокомолек. соед., A14, 2235, 1972.
5. А. В. Карлин, В. О. Рейхсфельд, Е. Т. Коган, В. Д. Лобков, Ю. А. Южелевский, И. Г. Грицевич, Химия и технология кремнийорганических эластомеров, «Химия», 1973, стр. 98.